

**PHOTOSENSITIVE COMPOSITION****Publication number:** JP6228413 (A)**Publication date:** 1994-08-16**Inventor(s):** BETSUCHINA SHIYUTAINMAN; JIENNPIEERU UORUFU; ADRIAN SHIYURUTOHESU; MATSUKUSU FUNTSUIKAA +**Applicant(s):** CIBA GEIGY AG [CH] +**Classification:****- international:** C08F283/00; C08F283/10; C08G59/00; C08G59/14; C08G59/18; C08G59/40; C08G59/62; C08G59/68; C08L63/00; G03F7/00; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/038; C08F283/00; C08G59/00; C08L63/00; G03F7/00; G03F7/027; G03F7/029; G03F7/038; (IPC1-7): C08G59/18; C08G59/40; C08L63/00; G03F7/027; G03F7/029**- European:** C08F283/00; C08F283/10; G03F7/00S; G03F7/038**Application number:** JP19930345182 19931221**Priority number(s):** CH19920003906 19921221**Also published as:** JP3203461 (B2) EP0605361 (A2) EP0605361 (A3) EP0605361 (B1) US5476748 (A)[more >>](#)

Abstract not available for JP 6228413 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0605361 (A2)

The invention relates to photosensitive compositions containing A) 40-80% by weight of at least one liquid epoxy resin having an epoxide functionality equal to or greater than 2, B) 0.1-10% by weight of at least one cationic photoinitiator for component A), C) 5-40% by weight of at least one liquid cycloaliphatic or aromatic diacrylate, D) 0-15% by weight of at least one liquid poly(meth)acrylate having a (meth)acrylate functionality greater than 2, the content of component D) in the total (meth)acrylate content being at most 50% by weight, E) 0.1-10% by weight of at least one free-radical photoinitiator for the components C) and, if present, D) and F) 5-40% by weight of at least one OH-terminated polyether, polyester or polyurethane, which compositions are particularly suitable, for example, for producing photopolymerised layers, especially of three-dimensional objects.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228413

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 63/00	N J R	8830-4 J		
C 08 G 59/18	N L E	8416-4 J		
59/40	N K F	8416-4 J		
G 03 F 7/027	5 1 5			
	7/029			

審査請求 未請求 請求項の数22 FD (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平5-345182

(22)出願日 平成5年(1993)12月21日

(31)優先権主張番号 3 9 0 6 / 9 2 - 7

(32)優先日 1992年12月21日

(33)優先権主張国 スイス (CH)

(71)出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト

C I B A - G E I G Y A K T I E N G E

S E L L S C H A F T

イスス国 4002 バーゼル クリベックシユトラーセ 141

(72)発明者 ベッチナ シュタインマン

イスス国, 1724 ブラロマン, レス ルンレス (番地表示なし)

(74)代理人 弁理士 尊 紹夫 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性組成物

(57)【要約】

【目的】 光硬化した層、特に三次元物品の製造に特に適していることを特徴とする感光性組成物、該組成物の製造方法および該組成物の使用を提供する。

【構成】 (A) 少なくとも1種の、エポキシ価が2以上の液体エポキシ樹脂40-80重量%、(B) 成分A)のための少なくとも1種のカチオン性光開始剤0.1-1.0重量%、(C) 少なくとも1種の、液体環状脂肪族または芳香族ジアクリレート5-40重量%、(D) 少なくとも1種の、メタクリレート価数が2より大きい液体ポリ(メタ)アクリレート0-15重量%；該成分D)の比率は、(メタ)アクリレートの全含有量の最高50重量%、(E) 成分C)のおよび適當ならば成分D)のための、少なくとも1種の、ラジカル光開始剤0.1-1.0重量%、および、(F) 少なくとも1種の、OH末端のポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタン5-40重量%、からなる感光性組成物。

## 【特許請求の範囲】

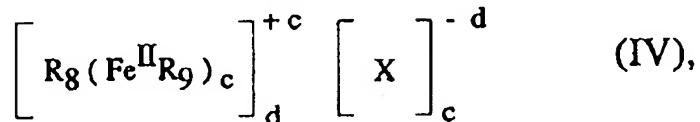
【請求項1】 (A) 少なくとも1種の、エポキシ価が2以上の液体エポキシ樹脂40-80重量%、(B) 成分A) のための少なくとも1種のカチオン性光開始剤0.1-10重量%、(C) 少なくとも1種の、液体環状脂肪族または芳香族ジアクリレート5-40重量%、(D) 少なくとも1種の、メタクリレート価数が2より大きい液体ポリ(メタ)アクリレート0-15重量%；該成分D) の比率は、(メタ)アクリレートの全含有量の最高50重量%、(E) 成分C) のおよび適當ならば成分D) のための、少なくとも1種の、ラジカル光開始剤0.1-10重量%、および、(F) 少なくとも1種の、OH末端のポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタン5-40重量%からなる感光性組成物。

【請求項2】 成分D) の比率が(メタ)アクリレートの全含有量の最高40重量%である、請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 (A) 少なくとも1種の、エポキシ価が2以上の液体エポキシ樹脂50-75重量%、(B) 成分A) のための少なくとも1種の、カチオン性光開始剤0.2-5重量%、(C) 少なくとも1種の、液体環状脂肪族または芳香族ジアクリレート5-20重量%、(D) 少なくとも1種の、アクリレート価数が2より大きい液体ポリアクリレート0-10重量%；該成分D) の比率はアクリレートの全含有量の最高50重量%、(E) 成分C) のおよび適當ならば成分D) のための少なくとも1種の、ラジカル光開始剤0.2-5重量%、および、(F) 少なくとも1種の、OH末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタン10-40重量%からなる請求項1記載の感光性組成物。

【請求項4】 成分A) が少なくとも50重量%の環状脂肪族ジエポキシドからなる請求項1記載の感光性組成物。

【請求項5】 環状脂肪族ジエポキシドがビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカル

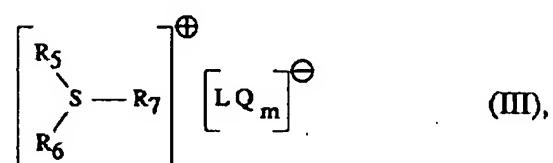
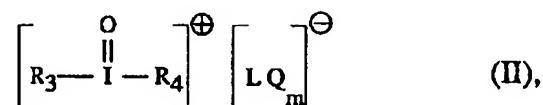
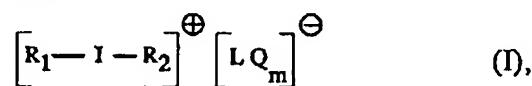


(式中 cが1または2を表し、dが1, 2, 3, 4または5を表し、Xが求核性でないアニオン、特にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>またはn-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表し、R<sub>8</sub>がπ-アリーン基を表し、およびR<sub>9</sub>がπ-アリーン基のアニオン、特にシクロペンタジエニルアニオンを表す。)で表わされる化合物を含む請求

ボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキサンカルボキシレート、ジー(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジー(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エタンジオールジー(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルまたは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシシクロヘキサン-1,3-ジオキサンである請求項4記載の感光性組成物。

【請求項6】 成分B) として次式I, IIまたはIII

## 【化1】



(式中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> が、各々独立して未置換または適した基により置換された炭素原子数6ないし18のアリール基を表し、しが硼素原子、燐原子、砒素原子またはアンチモン原子を表し、Qがハロゲン原子を表すか、またはアニオン LQ<sub>m</sub> 中の基Qの幾つかがヒドロキシ基を表し、またmがLの原子価+1に相当する整数を表す。)で表わされる化合物を含む請求項1記載の感光性組成物。

【請求項7】 成分B) として次式IV

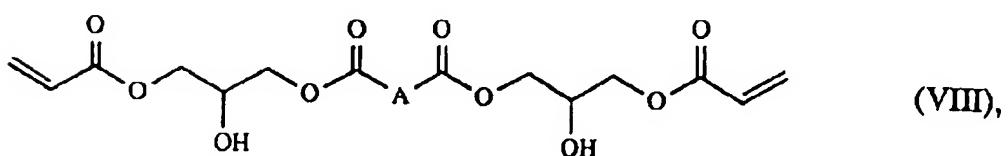
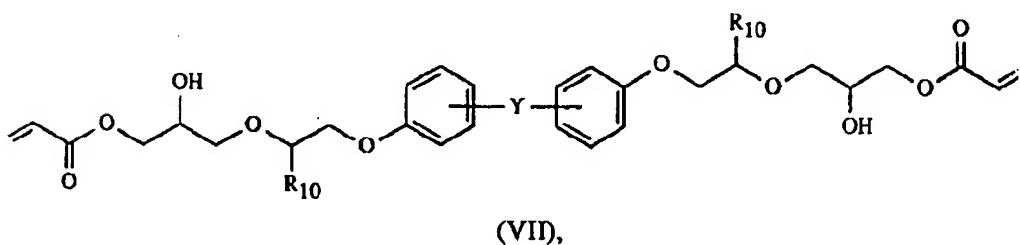
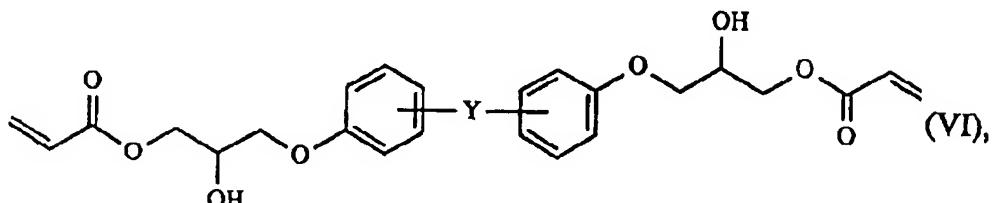
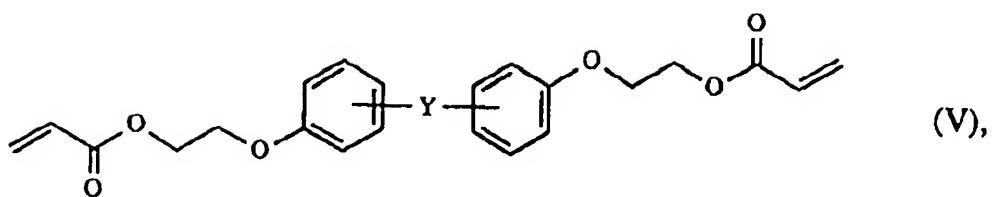
## 【化2】

項1記載の感光性組成物。

【請求項8】 成分B) として、R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> がアリール基である式IIIの化合物を含む請求項6記載の感光性組成物。

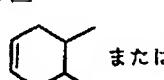
【請求項9】 成分C) として次式V, VI, VIIまたはVIII

## 【化3】



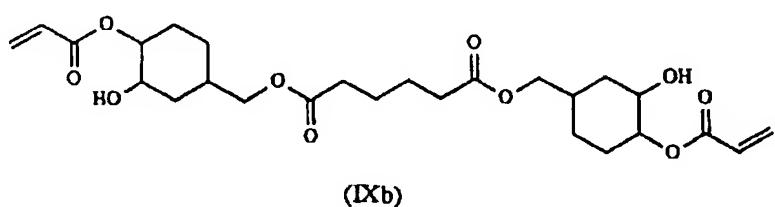
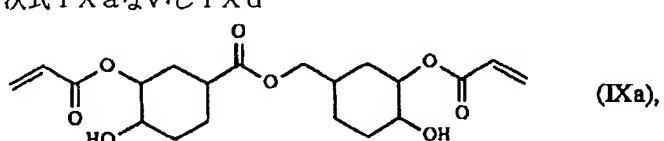
(式中 Yが直接結合、炭素原子数1ないし6のアルキレン基、-S-、-O-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-または-CO-を表し、R<sub>10</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基、未置換または1以上の炭素原子数1ないし4のアルキル基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子により置

換されたフェニル基、または式-CH<sub>2</sub>-OR<sub>11</sub>で表わされる基を表し、R<sub>11</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表し、および、Aが次式【化4】



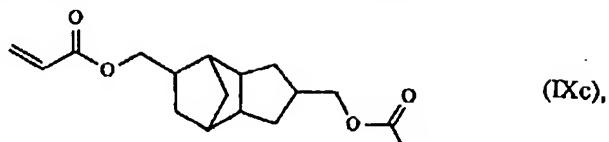
で表わされる基を表す。)で表わされる化合物を含むか、または成分C)として次式IXaないしIXd

【化5】

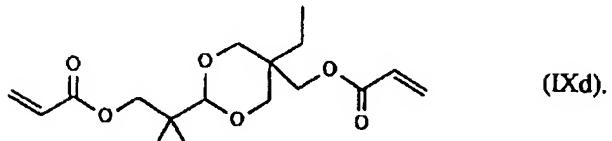


で表わされる化合物の内、および次式

【化6】



(IXc),



(IXd).

で表わされる相当する異性体のうちいずれか1つを含む請求項1記載の感光性組成物。

【請求項10】 式V、VIまたはVII中、アルキレン基としてのYが $-\text{CH}_2-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である請求項9記載の感光性組成物。

【請求項11】 式VII中の $\text{R}_{10}$ がn-ブチル基、フェニル基、n-ブトキシメチル基またはフェノキシメチル基である請求項9記載の感光性組成物。

【請求項12】 成分D)がトリ-(メタ-)アクリレートまたはペンタ-(メタ-)アクリレートである請求項1記載の感光性組成物。

【請求項13】 ペンタ-(メタ-)アクリレートがジベンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ-(メタ-)アクリレートである請求項12記載の感光性組成物。

【請求項14】 成分E)が1-ヒドロキシフェニルケトンである請求項1記載の感光性組成物。

【請求項15】 1-ヒドロキシフェニルケトンが1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである請求項14記載の感光性組成物。

【請求項16】 成分F)が直鎖または枝別れしたポリエステルポリオールである請求項1記載の感光性組成物。

【請求項17】 成分F)が三官能性、 $\text{OH}-$ 末端ポリカプロラクトンである請求項1記載の感光性組成物。

【請求項18】 成分(A)が環状脂肪族ジエポキシドおよび脂肪族ポリグリシジルエーテルであり、成分(B)がトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアントモネートであり、成分(C)がYが $-\text{CH}_2-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ である式VIの化合物であり、成分(D)がトリ-(メタ-)アクリレートまたはペンタ-(メタ-)アクリレートであり、成分(E)が1-ヒドロキシフェニルケトンであり、また成分(F)が直鎖または枝別れしたポリエステルポリオールである請求項1記載の感光性組成物。

【請求項19】 光学線を照射することにより請求項1記載の組成物を重合する方法。

【請求項20】 新規組成物の層を、照射領域内において所望の層厚で層が固化するようにUV/VIS光源を用いて全表面にわたってまたは予め決定されたパターン

で照射し、次いで新規組成物の新しい層を固化層の上に形成し、これを同様に全表面にわたってまたは予め決定されたパターンで照射し、そして塗布および照射を繰り返すことによって互いに接着している複数の固化相から三次元物品を形成することからなる、ステレオリトグラフィーによる請求項1記載の組成物からの三次元物品を製造する方法。

【請求項21】 UV/VIS光源がレーザービーム、好ましくはコンピューターにより制御されたレーザービームである請求項20記載の製造方法。

【請求項22】 光重合された層の製造、特に、幾つかの固化層が互いに接着している三次元物品の製造に於ける請求項1記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感光性組成物、化学線により該組成物を重合する方法、および光重合した層の製造、特に幾つかの光重合した層からなる三次元物品の製造に於ける該組成物の使用に関する。

【従来の技術】

【0002】 放射線に敏感な液体樹脂もしくは樹脂系は様々な用途特に被覆組成物、接着剤もしくはホトレジストとして使用される。特に通常液体樹脂もしくは樹脂系はまた米国特許第A-4575330に記載のステレオリトグラフィー法による三次元物品の製造に適している；しかし多くの樹脂はあまりにも粘稠であり過ぎるのに対し、他のものは不十分な光感受性であるか、または硬化時にひどく収縮する。成形品の強度特性もしくは光硬化した樹脂から作られた物品もまたしばしば不十分である。

【0003】 公知のように、ステレオリトグラフィー法は複雑な三次元物品を液体、光重合樹脂から製造する。該物品は層中で形成され、それぞれの新しい硬化性樹脂層は強固に予備硬化された層に、UV/VIS光を用いた予備硬化により予備硬化される。三次元物品の構造はコンピューター制御により製造される。薄い層の連続的な重合の構造に於いて、一般に、どの層も完全に硬化することはない。完全に硬化していない物品は、未硬化型として公知であり、また未硬化型の引張強度および

曲げ強さまた、未処理強度と呼ばれる。未硬化型は通常UV/VIS光、例えば水銀またはキノンアークランプにより硬化される。素材の未処理強度は重要な要因となる、なぜなら低い未処理強度を有する物品はそれ自身の重量により分解するか、または硬化中に沈澱または崩壊するからである。

【0004】ステレオリトグラフィー法に於いて公知である判断基準は、いわゆるカール因子 (carl factor) である。カール因子は、使用される樹脂系から製造方法された物品または成形物品の収縮現象の測定に使用されている。カール因子の測定法は、例えば、

"Proceedings 2<sup>nd</sup> Int. Conference in Rapid Prototyping", Dayton, Ohio (1991) に記載されている。

【0005】最近、ステレオリトグラフィー法に使用される樹脂系を発展させる努力がなされている。特開0275618号に、エポキシ樹脂、アクリレート、カチオン性およびラジカル光開始剤、およびまたOH-末端ポリエステルからなる混合物が開示されている。使用されるアクリレート化合物は少なくとも50重量%の3つの二重結合を有するアクリレートモノマーからなる。

【0006】欧州特許第360869号に、照射-硬化性もしくはカチオン性重合性有機化合物およびカチオン性光開始剤からなる成形のための樹脂混合物、また適当ならば付随する他のラジカル-重合組成物、例えばポリアクリレートの使用が可能であることが開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0007】本発明により、付加的に、ポリオール、OH-末端ポリエステルまたはOH-末端ポリウレタンからなる照射-感光性エポキシアクリレート混成物がステレオリトグラフィー法に使用されうることがみいだされた。該樹脂系は生状態および完全硬化後に於いて、とても低い粘度、とても低いカール因子および良好な機械特性に特徴がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】本発明は、(A) 少なくとも1種の、エポキシ価が2以上の液体エポキシ樹脂40-80重量%、(B) 成分A)のための少なくとも1種のカチオン性光開始剤0.1-10重量%、(C) 少なくとも1種の、液体環状脂肪族または芳香族ジアクリレート5-40重量%、(D) 少なくとも1種の、メタクリレート価数が2より大きい液体ポリ(メタ)アクリレート0-15重量%；該成分D)の比率は、(メタ)アクリレートの全含有量の最高50重量%、(E) 成分C)のおよび適当ならば成分D)のための、少なくとも1種の、ラジカル光開始剤0.1-10重量%、および、(F) 少なくとも1種の、OH末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタン5-40重量%、からなる感光性組成物に関する。

【0009】上記の成分A)ないしF)の重量%は使用される全成分の合計が常に100重量%であると解されるべきである。

【0010】成分D)の比率が(メタ)アクリレートの全含有量の最高40重量%である、組成物が好ましい。

【0011】(A) 少なくとも1種の、エポキシ価が2以上の液体エポキシ樹脂50-75重量%、(B) 成分A)のための少なくとも1種の、カチオン性光開始剤0.2-5重量%、(C) 少なくとも1種の、液体環状脂肪族または芳香族ジアクリレート5-20重量%、(D) 少なくとも1種の、アクリレート価数が2より大きい液体ポリアクリレート0-10重量%；該成分D)の比率はアクリレートの全含有量の最高50重量%、(E) 成分C)および適当ならば成分D)のための少なくとも1種の、ラジカル光開始剤0.2-5重量%、および、(F) 少なくとも1種の、OH末端ポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタン10-40重量%からなる感光性組成物。

【0012】本発明の組成物に使用される液体エポキシ樹脂は、分子中に1,2-エポキシ樹脂を平均して1個よりも多く有する化合物である。

【0013】該樹脂は脂肪族、芳香族、環状脂肪族、芳香族脂肪族または複素環状構造を有すことができ；それらは側鎖としてエポキシ樹脂からなるか、または脂環式のもしくは複素環系の一部を形成する。該型のエポキシ樹脂は一般に公知でありまた商業的に入手可能である。

【0014】該型のエポキシ樹脂の例が以下に示される：

I) 1分子中に少なくとも2個のカルボキシ基を有する化合物とエピクロロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンもしくはβ-メチル-エピクロロヒドリンの反応から得られる、ポリグリシジルおよびポリ(β-メチルグリシジル)エステル。反応は都合良くは塩基の存在下で行なわれる。脂肪族ポリカルボン酸は分子中に少なくとも2個のカルボキシ基を有する化合物として使用される。該ポリカルボン酸の例はグルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、セバシン酸、アゼライック酸、セバシン酸または二量化もしくは三量化リノリン酸である。しかしながら、また環状脂肪族ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタール酸、4-メチルテトラヒドロフタール酸、ヘキサヒドロフタール酸または4-メチルヘキサヒドロフタール酸を使用することも可能である。また芳香族ポリカルボン酸、例えばフタール酸、イソフタール酸、トリメリット酸またはピロメリット酸を使用することも可能である。カルボキシ基に中断された付加物、例えばトリメリック酸およびポリオール、例えばグリセロールまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンである。

【0015】II) 少なくとも2個の遊離アルコール性ヒドロキシ基および/またはフェノール性ヒドロキ

基および適当に置換されたエピクロロヒドリンをアルカリ条件下、または酸触媒の存在下の反応の後にアルカリで処理することから得られる、ポリグリシジルまたはポリ(β-メチルグリシジル)エーテル。該型のエーテルは、例えば非環式アルコール、例えばエチレンギリコール、ジエチレンギリコールおよび高級ポリ(オキシレン)グリコール、プロパン-1, 2-ジオール、またはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ベンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 4, 6-トリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ビストリメチロールプロパン、ベンタエリトリトール、ソルビトール、およびまたポリエピクロロヒドリンから誘導される。しかしながら、それらはまた例えば、環状脂肪族アルコール、例えば1, 3-または1, 4-ジヒドロキシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキシ-3-エンから誘導されるか、またはそれらは芳香族核、例えばN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp, p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンを有する。エポキシ化合物はまた单核フェノール、例えばレゾルシノールまたはヒドロキノンから誘導される、またはそれらは多核フェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェノール)メタン(ビスフェノールF)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-ブロパン(ビスフェノールA)に基づいて、または縮合生成物に基づいて、フェノールまたはクレゾールのフェノールの酸条件下で、ノボラックおよびクレゾールノボラックといったアルデヒドにより得られる。

【0016】III) ポリ(N-グリシジル)化合物は、例えばエピクロロヒドリンと少なくとも2個のアミン水素原子からなるアミンとの反応生成物の脱塩酸により得られる。該アミンは、例えば、n-ブチルアミン、アニリン、トルイジン、m-キシレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタンまたはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。しかしながら、ポリ(N-グリシジル)化合物はまた、シクロアルキレンウレアのN, N'-ジグリシジル誘導体、例えばエチレンウレアまたは1, 3-プロピレンウレア、およびヒダントイインのN, N'-ジグリシジル誘導体、例えば5, 5-ジメチルヒダントイインである。

【0017】IV) ポリ(S-グリシジル)化合物の例は、ジ-S-グリシジル誘導体であり、それはジチオール、例えばエタン-1, 2-ジチオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルから誘導される。

【0018】V) エポキシ基が非環式または複素環状環

系の一部を形成する、エポキシ化合物の例は、ビス(2, 3-エポキシシクロヘキシル)エーテル、2, 3-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテル、1, 2-ビス(2, 3-エポキシシクロヘキシルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジ-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロヘキセンジエポキシドまたは2-(3, 4-エポキシシクロヘキシ-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-1, 3-ジオキサンである。

【0019】しかしながら、また1, 2-エポキシ基が異なる複素原子または官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能である。該化合物は、例えば、4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5, 5-ジメチルヒダントイインまたは2-グリシジルオキシ-1, 3-ビス(5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイイン-3-イル)プロパンである。

【0020】更に、該エポキシ樹脂の液体予備反応付加物と硬化剤は、エポキシ樹脂に適する。

【0021】本発明の組成物中のエポキシ樹脂の混合物を使用することがまた可能である。

【0022】成分A)が環状脂肪族ジエポキシドの少なくとも50重量%からなる組成物が好ましい。

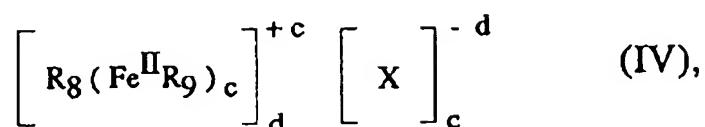
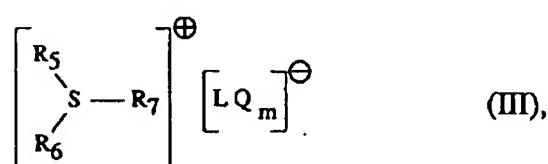
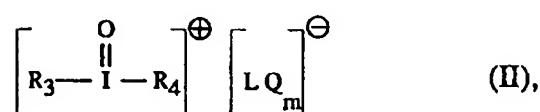
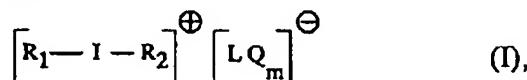
【0023】環状脂肪族ジエポキシドがビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジ-(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エタンジオールジ-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルまたは2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-

スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-1, 3-ジオキサンである組成物が特に好ましい。

【0024】本発明の組成物の成分B)として、多くの公知および技術的に照明されたエポキシ樹脂のカチオン性光開始剤が使用される。それらは例えば、弱い求核性のアニオンとのオニウム塩である。例えば、ハロニウム塩、イオドジル塩またはスルホニウム塩であり、それは欧州特許第153904号に開示されており、スルホニウム塩は、例えば欧州特許第35969、44274、54509および16314号に開示されている、またはジアゾニウム塩、例えば米国特許第3708296号に開示されている。他のカチオン性光開始剤は、メタロセン(metallocene)塩、例えば欧州特許第94914および94915号に開示されたようなものである。

【0025】他の最近のオニウム塩開始剤および/またはメタロセン塩について研究は“UV-Curing, Science and Technology”, (Editor: S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Standard, Connecticut, USA) または“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”, Vol. 3 (edited by P. K. T. Oldring) に記載されている。

【0026】成分B)として次式I, IIまたはIII  
【化7】



(式中 cが1または2を表し、dが1, 2, 3, 4または5を表し、Xが求核性でないアニオン、特に $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_2F_5SO_3^-$ ,  $n-C_3F_7SO_3^-$ ,  $n-C_4F_9SO_3^-$ ,  $n-C_6F_{13}SO_3^-$ または $n-C_8F_{17}SO_3^-$

(式中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  および  $R_7$  が、各々独立して未置換または適した基により置換された炭素原子数6ないし18のアリール基を表し、Lが硼素原子、燐原子、砒素原子またはアンチモン原子を表し、Qがハロゲン原子を表すか、またはアニオン  $LQ_m^-$  中の基Qの幾つかがヒドロキシ基を表し、またmがLの原子価+1に相当する整数を表す。)で表わされる化合物を含む組成物が好ましい。

【0027】炭素原子数6ないし18のアリール基の例は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基である。適した基に存在する置換基は、アルキル基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基またはある種のペンチル基またはヘキシル異性体、アルコキシ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基またはヘキシルオキシ基、アルキルチオ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基またはヘキシルチオ基、ハロゲン原子、例えば弗素原子、塩素原子、硼素原子または硫黄原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアリールチオ基、例えばフェニルチオ基である。

【0028】好ましいハロゲン原子Qの例は、塩素原子および好ましくは弗素原子である。好ましいアニオン  $LQ_m^-$  は  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  および  $SbF_5(OH)^-$  である。

【0029】成分B)として、 $R_5$ ,  $R_6$  および  $R_7$  がアリール基、特にアリール基がフェニル基またはビフェニル基であり、または該2つの化合物の混合物からなる式IIIの化合物からなる組成物が特に好ましい。

【0030】成分B)として次式IV

【化8】

$O_3^-$  を表し、 $R_8$  が $\pi$ -アリーン基を表し、および  $R_9$  が $\pi$ -アリーン基のアニオン、特にシクロペンタジエニルアニオンを表す。)で表わされる化合物を含む組成物がまた好ましい。

【0031】 $R_8$  として好ましい $\pi$ -アリーン基の例

は、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メトキシベンゼン、メチルナフタレン、ビレン、ペリレン、シルベン、ジフェニレンオキサイドおよびジフェニレンスルフィドである。

【0032】クメン、メチルナフタレンまたはスチルベンが特に好ましい。

【0033】求核アニオン $X^-$ の例は $FSO_3^-$ 、有機スルホン酸、カルボン酸のアニオン、または前記と同じ意味を表すアニオン $LQ_n^-$ である。

【0034】好ましいアニオンは、部分的にフルオローもしくはペルフルオロー脂肪族または部分的にフルオローもしくはペルフルオロー芳香族カルボン酸、または特に、部分的にフルオローもしくはペルフルオロー脂肪族または部分的にフルオローもしくはペルフルオロー芳香族有機スルホン酸から誘導されるか、またはそれらは好ましくはアニオン $LQ_n^-$ である。

【0035】アニオン $X^-$ の例は、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SbF_5(OH)^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ 、 $n-C_8F_{17}SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 、燐タンクスチン $(PO_4)_0W_{12}^{3-}$ またはシリコンタンクスチン $(SiO_4)_0W_{12}^{4-}$ である。

【0036】 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7S$

$O_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ および $n-C_8F_{17}SO_3^-$ が好ましい。

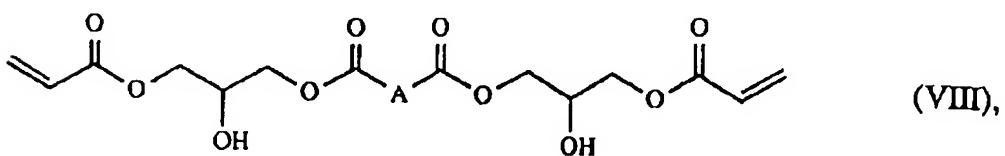
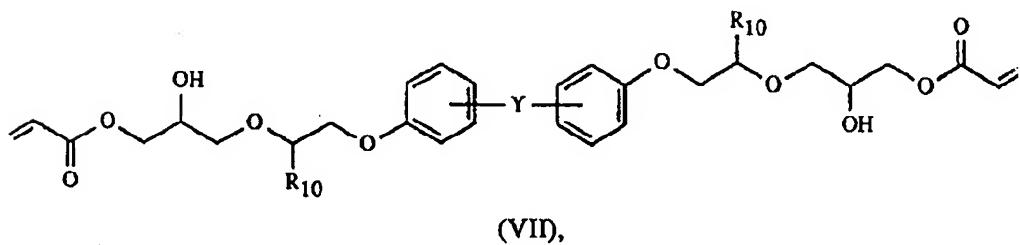
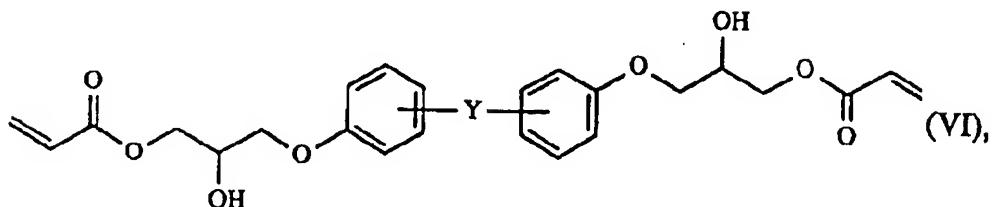
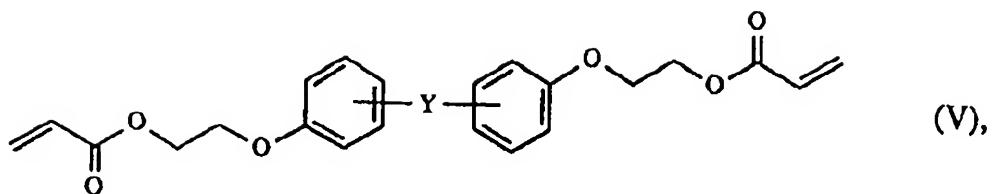
【0037】メタロセン塩はまた酸化剤と共に使用される。該組成物は欧州特許第126712号に開示されている。

【0038】光効率を増加するために、開始剤の型に依存して、増感剤を使用することも可能である。例はポリ環状芳香族炭化水素または芳香族ケト化合物である。好ましい増感剤の特別な例は欧州特許第153904号に開示されている。

【0039】成分C)として適したものは、例えば、環状脂肪族または芳香族ジオールのジアクリレート、例えば1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールA、エトキシ化もしくはプロポキシ化ビスフェノールFまたは、エトキシ化もしくはプロポキシ化ビスフェノールSである。該ジアクリレートは公知であり、またそのうちの幾つかは商業的に入手可能である。

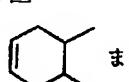
【0040】成分C)として次式V, VI, VIIまたはVIII

【化9】

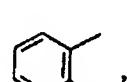


(式中 Yが直接結合、炭素原子数1ないし6のアルキレン基、-S-、-O-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-または-CO-を表し、R<sub>10</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基、未置換または1以上の炭素原子数1ないし4のアルキル基、ヒドロキシ基もしくはハロゲン原子により置

換されたフェニル基、または式-CH<sub>2</sub>-OR<sub>11</sub>で表わされる基を表し、R<sub>11</sub>が炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表し、および、Aが次式【化10】

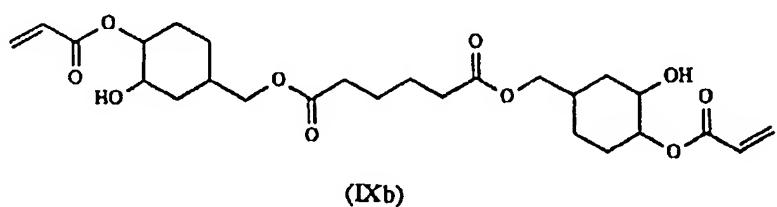
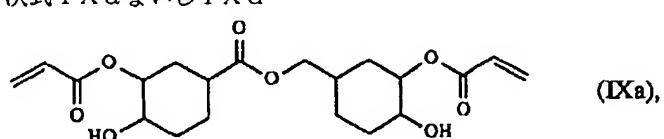


または



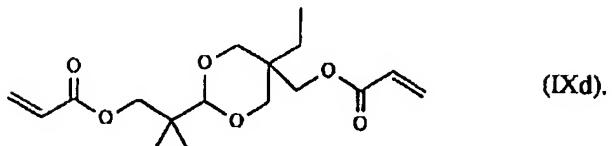
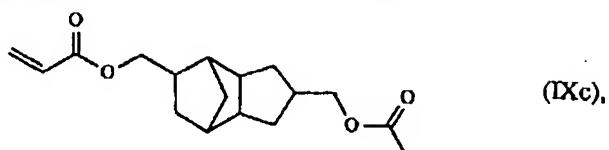
で表わされる基を表す。)で表わされる化合物を含むか、または成分C)として次式IXaないしIXd

【化11】



で表わされる化合物の内、および次式

【化12】



で表わされる相当する異性体のうちいずれか1つを含む組成物が好ましい。

【0041】置換基が炭素原子数1ないし4のアルキル基または炭素原子数1ないし8のアルキル基である場合、それは直鎖であるかまたは枝別れしている。炭素原子数1ないし4のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二-ブチル基、イソブチル基または第三-ブチル基であり、また炭素原子数1ないし8のアルキル基は付加的に、例えば幾つかのペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基またはオクチル異性体である。

【0042】置換基がハロゲン原子の場合、弗素原子、塩素原子、臭素原子または硫黄原子であるが、特には塩素原子または臭素原子である。

【0043】置換基が炭素原子数1ないし6のアルキレン基の場合、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン(メチルエチルエタン)基、トリメチレン基、1,1-ブロパンジイル基、2,2-ブロパンジイル基、テトラメチレン基、エチルメチレン基、1,1-ブタンジイル基、2,2-ブタンジイル基、ペンタメチレン基またはヘキサメチレン基である。アルキレンはまた、ハロゲン原子により置換されうる。ハロゲン化アルキレン基の例は、 $-C(CCl_3)_2$  および  $-C(CF_3)_2$  である。

【0044】組成物の中で特に好ましいのは、Yが $-C H_2-$  または  $-C(CH_3)_2-$  である式V、VIまたはVIIの化合物である。

【0045】また特に好ましいのは、R<sub>10</sub>がn-ブチル基、フェニル基、n-ブトキシメチル基またはフェノキシメチル基である式VIIの化合物である。

【0046】適当ならば、本発明の成分中で、成分D)として使用される、2価以上の液体ポリ(メタ)アクリレートは、例えば、トリマー、テトラマーまたはペンタマー官能性单量体または低重合体脂肪族、環状脂肪族または芳香族アクリレートまたはメタアクリレートである。

【0047】脂肪族多官能性(メタ)アクリレートとして適したものは、例えば、ヘキサン-2,4,6-トリオールグリセロールまたは1,1,1-トリメチロールプロパンのトリアクリレートおよびトリメタクリレ

ト、エトキシリ化もしくはプロポキシ化グリセロールまたは1,1,1-トリメチロールプロパンおよびトリメタクリレートを含有するヒドロキシ基であり、それは、トリエポキシ化合物、例えば前記したトリオールと(メタ)アクリル酸のトリグリシジリエーテルの反応により得られる。また例えば、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ピストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリトリトールモノヒドロキシトリエアクリレートもしくはメタアクリレートまたはジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレートもしくはメタアクリレートを使用することも可能である。

【0048】ウレタンアクリレートまたはウレタンメタアクリレートを使用することがまた可能である。該ウレタン(メタ)アクリレートは当業者に公知であり、また公知の方法により製造されうる、例えばヒドロキシ基末端のポリウレタンとアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させることにより、またはイソシアネート基末端のプレポリマーとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの反応によりウレタン(メタ)アクリレートを形成する反応によってである。

【0049】芳香族トリ(メタ)アクリレートとして適したものは、例えば、トリヒドリックフェノールのトリグリシジルエーテルの反応生成物、および3つのヒドロキシ基と(メタ)アクリル酸を有するフェノールまたはクレゾールノボラックである。

【0050】成分D)として使用される(メタ)アクリレートは公知の化合物であり、また幾つかは商業的に、例えばサートーマー社(SARTOMER Company)およびUCBから入手可能である。

【0051】成分D)がトリ(メタ)アクリレートまたはペンタ(メタ)アクリレートである組成物が好ましい。

【0052】成分D)がジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレートである組成物が特に好ましい。

【0053】好適に照射された場合に、遊離基を形成するどの様な種類の光開始剤でも、本新規組成物における成分(E)として用いることができる。代表的な公知の

光開始剤は、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルおよびベンゾインアセテートを包含するベンゾイン類、ベンゾインエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノンおよび1,1-ジクロロアセトフェノンを包含するアセトフェノン類；ベンジル、ベンジルケタール類。例えばベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-第3ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンおよび2-アミルアントラキノンを包含するアントラキノン類、トリフェニルホスフィン；ベンゾイルホスフィンオキシド。例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド〔ルツィリン(Luzirin)TPO〕；ベンゾフェノン類。例えばベンゾフェノンおよび4,4'-ビス(N,N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン；チオキサントン類およびキサントン類；アクリジン誘導体；フェナジン誘導体；キノキサリン誘導体または1-フェニル-1,2-プロパンジオン、2-O-ベンゾイルオキシム；1-アミノフェニルケトン、または1-ヒドロキシフェニルケトン。例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンおよび4-イソプロピルフェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンである。

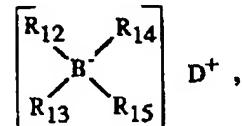
【0054】通常、輻射線源としてのHeCdレーザーと組み合わせて使用される特に適当な光開始剤は、2,2-ジアルコキシベンゾフェノンのようなアセトフェノンおよび $\alpha$ -ヒドロキシフェニルケトン、典型的には1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンもしくは(2-ヒドロキシイソプロピル)フェニルケトン(=2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノン)である。

【0055】アルゴン-イオンレーザーが使用される際に通常使用される、光開始剤E)の他の類は、ベンジルケタールからなり、それは、例えば、ベンジルジメチルケタールからなる。特に $\alpha$ -ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスヒンオキサイドが光開始剤として使用される。

【0056】他の適当な光開始剤(E)はイオン染料-カウンターイオン化合物からなる。該化合物は化学線を吸収し、そしてアクリレーの重合を開始させる遊離基を生成することができる。イオン染料-カウンターイオン化合物を含む本発明の組成物は400ないし700nmの適した波長範囲内の可視線中においてより効果的に硬化することができる。イオン染料-カウンターイオン化合物およびその作用の態様は公知である。例えばEP-A-0223587および米国米国特許第4751102;4772530および4772541に開示されて

いる。代表的な適したイオン染料-カウンターイオン化合物の例はアニオン染料-ヨードニウムイオン錯体、アニオン染料-ピリリウムイオン錯体および特に次式：

【化13】



(式中 D<sup>+</sup> はカチオン染料およびR<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> およびR<sub>15</sub> は各々独立してアルキル基、アリール基、アルカリル基、アリル基、アラルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、脂環式または飽和もしくは不飽和ヘテロ環式基を表す。) で表されるカチオン染料-ボレートアニオン錯体である。R<sub>12</sub> ないしR<sub>15</sub> の好ましい定義は、例えば欧州特許第223587号に開示されている。

【0057】公知のように、光開始剤の有効量、即ち組成物の全含有量の0.1ないし10重量%が添加される。本発明の組成物がステレオリトグラフィー法に使用される場合、レーザービームが通常使用され、組成物の吸収容量を型および光開始剤の濃度を調製して、通常のレーザー速度に於ける硬化深度を約0.1ないし2.5mmにすることが必要である。

【0058】好ましくは、本発明の組成物は光開始剤E)として、1-ヒドロキシフェニルケトン、特には1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンからなる。

【0059】成分F)として使用される、OH末端のポリエーテル、ポリエステルまたはポリウレタンは当業者に公知であり、またその内の幾つかは商業的に入手可能である。例えば、ユニオンカーバイト社で製造されている商標名TONE Polyol 0301 またはバイエルAG (Bayer AG) で製造されている商標名Desmophen 1600およびDesmophen 1915である。

【0060】成分F)として直鎖または枝別れしたポリエステルポリオールからなる組成物が好ましい。

【0061】成分F)としての多官能性OH末端ポリカプロラクトンが同様に好ましい。

【0062】成分(A)が環状脂肪族ジエボキシドおよび脂肪族ポリグリシジルエーテルであり、成分(B)がトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネットであり、成分(C)がYが-CH<sub>2</sub>-または-C(C<sub>H<sub>3</sub></sub>)<sub>2</sub>-である式VIの化合物であり、成分(D)がトリ(メタ)アクリレートまたはペンタ(メタ)アクリレートであり、成分(E)が1-ヒドロキシフェニルケトンであり、また成分(F)が直線または枝別れしたポリエステルポリオールである感光性組成物が特に好ましい。

【0063】所望ならば、慣用の添加剤G)、例えば安

定剤、例えばUV安定剤、重合禁止剤、離型剤、潤滑剤、均染剤、増感剤、沈澱防止剤、界面活性剤、染料、顔料または充填剤を本発明の組成物に添加することが可能である。

【0064】本発明の組成物は公知の方法により製造方法されうる、例えば、個々の成分を予備混合し、そして統合して、該予備混合物を混合するか、または全ての成分を例えば羽根車式混合機といった既存の装置により、都合良くは光を遮り、適当ならば、僅かに加熱された温度に於いて混合することにより製造されうる。

【0065】本新規感光性組成物は、化学線、代表的には電子ビーム、X線、UVまたはVIS光、すなわち280-650nmの波長範囲内の輻射線を用いて照射することによって重合することができる。特に適する光源は、HeCd、アルゴンまたは窒素レーザー光並びに複数の振動数を有する金属蒸気およびNdYAGレーザーである。当業者は、各々の選択された光源のために適した光開始剤を選択し、そして必要に応じて増感されなければならないということを知るであろう。重合された組成物への輻射線の浸透深さおよび加工速度は、前記光開始剤の吸収係数および濃度に直接的に相間するということが判った。ステレオリトグラフィーにおいては、最も多くの結果として生じる遊離基を発生させかつ重合すべき組成物に最も深く浸透することができる光開始剤を使用することが好ましい。

【0066】本新規組成物は、異なる波長の放射線の輻射に対して異なる感度を有する他の光開始剤を含んでもよい。そのような光開始剤の含有は、異なる波長の放射線を輻射するUV/VIS光源のより好ましい利用に効果がある。前記の他の光開始剤を選択すること、および使用される放射線に関して均一な光学的吸収が行われるような濃度に於いてにそれらを使用することが都合良い。

【0067】本発明はまた、光学線により照射される本発明の組成物の重合方法にも関する。得られたポリマーが、例えば被覆組成物、ホトレジストまたは接着剤に使用されうる。

【0068】上記量の芳香族または環状脂肪族を有するジアクリレートからなる、本発明の組成物から、ステレオリトグラフィー操作により、非常に小さいカールを示すか（歪み現象）またはカールが測定できない、物品または成形物品を製造することができる、特にそれは成分CおよびDの重量に基づいた特別な比率で使用された場合である。通常、ジアクリレートを、高い官能性のアクリレートの実質的添加を行なわずに使用する場合、配合物が暴露操作の後に更に重合するので、得られた部分がステレオリトグラフィー的に実用的な収率を与えることはない。

【0069】本発明は新規組成物の層を、照射領域内において所望の層厚で層が固化するようにUV/VIS光

源を用いて全表面にわたってまたは予め決定されたパターンで照射し、次いで新規組成物の新しい層を固化層の上に形成し、これを同様に全表面にわたってまたは予め決定されたパターンで照射し、そして塗布および照射を繰り返すことによって互いに接着している複数の固化相から三次元物品を形成することからなる、ステレオリトグラフィーによる請求項1記載の組成物からの三次元物品を製造する方法に関する。

【0070】該方法に於いて、特に好ましい具体例であるレーザービームは、コンピューターにより制御され、好ましくはUV/VIS光源として使用される。

【0071】本発明の組成物が被覆組成物として使用された場合、透明な硬い被覆が木材、紙、金属、セラミックスまたは他の表面上に得られる。被覆の厚さは約1μmないし約1mmに大きく変化する。

【0072】プリント回路、版画のリリーフイメージは、混合物に照射すること、例えばコンピューターにより適した波長に制御されたレーザービームにより、またはホトマスクおよび相当する光源を使用することにより、本発明の混合物から直接得られる。

【0073】他の可能な応用例は光硬化性接着剤として本発明の組成物を使用することである。

【0074】本発明の組成物は好ましくは、光硬化された層の形成に於いて、特に幾つかの固層が互いに接着しあう三次元物品の形態で使用される。

【0075】以下に本発明の他の例を示す。

実施例1：3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'ーエポキシシクロヘキサンカルボキシレート64gが多官能性の、OH末端のポリカプロラクトン（ユニオンカーバイト社から提供される、商標名TON E Polyol 0301）22g、およびビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート（Radcureで生産されている、商標名Novacure 3700）12gが60度に於いて混合される。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバーガイギーで生産されている、商標名Ingacure 184）1gおよびトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（ユニオンカーバイト社で生産されている、商標名Cyracure UVI 6974）1gが添加され、そして混合物を混合し、透明な均質の混合物が形成されるまで攪拌する。液体配合剤は30°Cに於いて618mPa.sの粘度を有する。成形物品は、He/Cdレーザー（照射エネルギー：40mJ/cm<sup>2</sup>）を使用することで成形される。レーザー硬化（未硬化型）後の、該成形物品は以下の性質を有する：

弾性率 1100N/mm<sup>2</sup>  
(DIN53371により測定した弾性率；未処理強度)；

引き裂き点伸び：6.3%  
(DIN53371により測定) 完全硬化のために、未

硬化型はUV光により30分照射され、また130℃に於いて30分間加熱される。成形物品は以下の性質を有する。

弾性率 : 1450 N/mm<sup>2</sup>

引き裂き点伸び : 2.5%

カール因子 : CF6 : 0.01

CF11 : 0.02

カール因子は、ステレオリトグラフィー法に於いて、他の化合物と幾つかの混合物の収縮現象を比較する判断基準として公知である。(例えば、“Proceedings 2nd Int. Conference in Rapid Prototyping”, Dayton, Ohio (1991) を参照) 示されるカール因子は、0.076 mmの層の厚みに調製された成形物品を使用することにより判断される。

実施例2:3, 4 -エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート55 gが、ブタンジオールジグリシジルエーテル18 g、多官能性の、OH末端のポリカプロラクトン(ユニオンカーバイト社から提供される、商標名TONE Polyol 0301)13 g、およびエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(サートーマー社で生産されている、商標名SR 349)12 gが60度に於いて混合される。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバーガイギーで生産されている、商標名In

gacure 184)1 gおよびトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ユニオンカーバイト社で生産されている、商標名Cyracure UVI 6974)1 gが添加され、そして混合物を混合し、透明な均質の混合物が形成されるまで攪拌する。液体配合剤は30℃に於いて138 mPa.sの粘度を有する。成形物品は、He/Cdレーザー(照射エネルギー: 320 mJ/cm<sup>2</sup>)を使用することで成形される。レーザー硬化(未硬化型)の後に、該成形品は以下の性質を有する:

弾性率 1320 N/mm<sup>2</sup>

引き裂き点伸び : 6.4%

完全硬化のために、未硬化型はUV光により30分照射され、また130℃に於いて30分間加熱される。成形物品が以下の性質を有する。

弾性率 : 1450 N/mm<sup>2</sup>

引き裂き点伸び : 2.5%

カール因子 : CF6 : 0.01

CF11 : 0.02

実施例3-13 : 表1に示される成分からなる配合物が実施例1により製造される。量のデータは、相当する組成物の全含有量に基づいて重量%で示される。該混合物の粘度がまた表1に示される。成形物品は、He/Cdレーザーを使用することで成形される。得られた成形物品の性質は表2に示される。

表1

試料	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
EP I	55	55	55	60	50	45	55.8	55.8	55.8	55.8	55.8
EP II	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-
EP III	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
シラクールUVI6974	1	1	1	1	1	1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ジアクリレート I	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-	-
ジアクリレート II	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-	-
ジアクリレート III	-	-	-	-	-	-	-	-	12	-	-
ジアクリレート IV	12	12	12	12	17	22	-	-	-	8	10
SR 351	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	2
イルガクール184	1	1	1	1	1	1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
トーンポリオール0301	13	-	-	13	13	13	13	13	13	13	13
デスマルフェン 1600	-	-	13	-	-	-	-	-	-	-	-
デスマルフェン 1915	-	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粘度 $\eta$ (30℃)	182	262	166	199	237	309	190	172	153	139	153

1) EPI(エポキシ樹脂):3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

EPII(エポキシ樹脂):ジ-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)3ヘキサンジオエート

EPIII(エポキシ樹脂):1,4-ブタンジオールジグリシジル

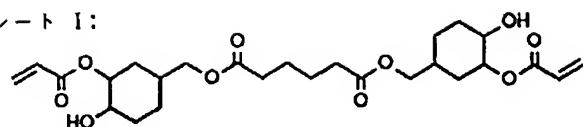
エーテル

2) シアクール(Cyracure)UVI 6974: トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート(ユニオンカーバイト社)

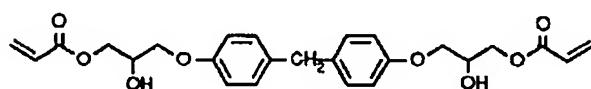
3) 次式

【化14】

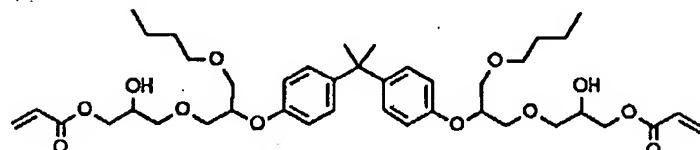
ジアクリレート I:



ジアクリレート II:



ジアクリレート III:



ジアクリレートIV: ビスフェノールA ジグリシジルエー

テルジアクリレート(ノバクール 3700, ラドクール)

4) SR 351: トリメチロールプロパントリアクリレート(サートーマー社)

5) イルガクール(Irgacure) 184: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバーガイギー社)

6) トーンポリオール(TONE Polyol)0301: 多官能性, OH-末

端ポリカプロラクトン(ユニオンカーバイト社)

デスマフェン(Desmophen)1600: OH-末端、直鎖ポリエーテル(バイエル社(bayer))

デスマフェン(Desmophen)1915: 枝別れポリエーテルポリオール(バイエル社(bayer))

表2

【化15】

実施例	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
照射エネルギー [mJ/cm <sup>2</sup> ] 2)	80	160	160	80	40	40	160	160	160	160	160
弾性率[N/mm <sup>2</sup> ] 3)	464	101	764	962	710	795	1404	1026	691	874	991
引き裂き[%] 点伸び 2)	11.7	10.8	12.6	17	39.6	38.9	17.6	51.8	11.4	8.6	9.7
弾性率[N/mm <sup>2</sup> ] 3)	1151	1022	1560	1139	1300	1344	1267	1611	1481	1673	1890
引き裂き[%] 点伸び 3)	14.4	5.0	5.4	14.4	32.6	46.4	4.4	19.7	7.3	5.3	6.5
CF 6 <sup>4)</sup>	0.01	-0.01	0	-0.04	-0.01	-0.03	-0.03	-0.04	-0.03	-0.02	0
CF 11 <sup>4)</sup>	0	0.01	0	0	0.04	0.01	-0.02	0	-0.02	0.01	-0.02

2) 表示された照射エネルギーに於けるレーザー硬化後の値

3) 完全硬化後の値 (UVによる照射30分間、130°Cに於いて30分間)

4) カール因子 (層厚が0.076mmの成形物品について判断される)

実施例14: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル

3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

48. 4gが、ブタンジオールジグリジルエーテル1

8g、多官能性の、OH末端ポリカプロラクトン(ユニオンカーバイト社から提供される、商標名TONE Polyol 0301)20g、ビスフェノールAジグリジルエーテルジアクリレート(Radcure社で生産されている、商標名Novacure 3700)8g、およびジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレート(サートーマー社で生産されている、商標名SR 399)4gが60度に於いて混合される。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チ

バーガイギーで生産されている、商標名 *Irgacure 184* 1 g およびトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート（ユニオンカーバイト社で生産されている、商標名 *CyraCure UVI 6974* 0.8 g が添加され、そして混合物を混合し、透明な均質の混合物が形成されるまで攪拌する。液体配合剤は 30°C に於いて 194 MPa. s の粘度を有する。成形物品は、He/Cd レーザー（照射エネルギー：160 mJ/cm<sup>2</sup>）を使用することで成形される。レーザー硬化（未硬化型）後の該成形物品は、以下の性質を有する：

弾性率 55.4 N/mm<sup>2</sup>  
引き裂き点伸び：17%

完全硬化のために、未硬化型は UV 光により 30 分照射され、また 130°C に於いて 30 分間加熱される。成形物品は以下の性質を有する。

弾性率 : 2466 N/mm<sup>2</sup>  
引き裂き点伸び : 11.2%  
カール因子 : CF6 組織\* -0.02  
\* “CF6 組織”は“組織”構造で構成された試料に於いて測定される（“Rapid Prototyping and Manufacturing, Fundamentals of Stereolithography, P. F. Jacobs ed., SME 1992, page 199ff 参照）。

---

#### フロントページの続き

(72) 発明者 ジェン-ピエール ラルフ  
スイス国, 1791 コルタマン, シエミ ド  
ウラ モッタ 257

(72) 発明者 アドリアン シュルトヘス  
スイス国, 1734 テントリンゲン, ウフ  
エム ベルク 22  
(72) 発明者 マックス フンツィカー  
スイス国, 3186 デューディンゲン, カッセラルストラーセ 8